

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-53068  
(P2001-53068A)

(43) 公開日 平成13年2月23日 (2001.2.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ページコード (参考)
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/302	J
21/027		21/30	5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数23 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2000-174636(P2000-174636)	(71) 出願人	596156668 シップレーカンパニー エル エル シー Shipley Company, L. L. C. アメリカ合衆国01752マサチューセッツ州 マルボロ フォレスト・ストリート455
(22) 出願日	平成12年6月12日 (2000.6.12)	(72) 発明者	エドワード・ケイ・バベルチェク アメリカ合衆国マサチューセッツ州01775, ストー, オールド・ボルトン・ロード・ 102
(31) 優先権主張番号	0 9 / 3 3 0 4 1 7	(74) 代理人	100073139 弁理士 千田 稔 (外2名)
(32) 優先日	平成11年6月11日 (1999.6.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止ハードマスク組成物

(57) 【要約】

【課題】 反射防止ハードマスク組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 基体上に誘電体層を有する集積回路基体を提供し; (b) 誘電体層の上に、周期表の I I I a、I V a、V a、V I a、V I I a、V I I I、I b、I I b、I I I b、I V b または V b 族から選択される 1 以上の無機元素を含む有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層を堆積し; (c) 反射防止ハードマスク組成物の被覆層の上にフォトレジスト組成物の被覆層を堆積し; (d) フォトレジスト組成物の被覆層をパターン付けされた放射線で露光し、現像し、反射防止ハードマスク組成物の上にフォトレジストレリーフイメージを形成し; (e) 反射防止ハードマスク組成物をエッチングし、該組成物のレリーフイメージを形成し; さらに (f) 露出した誘電体層領域をエッチングすることを含む、集積回路またはエレクトロニックパッケージング基板の上に位置する誘電体層をエッチングする方法が開示される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 基体上に誘電体層を有する集積回路基体を提供し；

(b) 誘電体層の上に、周期表のⅢⅠa、Ⅳa、Ⅴa、Ⅵa、ⅦⅠa、ⅦⅡⅠ、Ⅰb、Ⅱb、ⅢⅠb、ⅣbまたはⅤb族から選択される1以上の無機元素を含む有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層を堆積し；

(c) 反射防止ハードマスク組成物の被覆層の上にフォトレジスト組成物の被覆層を堆積し；

(d) フォトレジスト組成物の被覆層をパターン付けされた放射線で露光し、現像し、反射防止ハードマスク組成物の上にフォトレジストレリーフイメージを形成し；

(e) 反射防止ハードマスク組成物をエッチングし、該組成物のレリーフイメージを形成し；さらに

(f) 露出した誘電体層領域をエッチングすることを含む、集積回路またはエレクトロニックパッケージング基板の上に位置する誘電体層をエッチングする方法。

【請求項2】 反射防止ハードマスク組成物が、組成物の全固形分に基づいて少なくとも約20モルパーセントの炭素および少なくとも約1モルパーセントの無機原子を含む請求項1記載の方法。

【請求項3】 反射防止ハードマスク組成物が、組成物の全固形分に基づいて約5モルパーセントの無機原子を有する請求項1記載の方法。

【請求項4】 反射防止ハードマスク組成物の無機原子がSi、AlおよびGeからなる群から選択される請求項1記載の方法。

【請求項5】 反射防止ハードマスク組成物がスピニングによって堆積される請求項1記載の方法。

【請求項6】 反射防止ハードマスク組成物が芳香族基を有する成分を含む請求項1記載の方法。

【請求項7】 芳香族基が炭素環式アリアル基である請求項6記載の方法。

【請求項8】 芳香族基が任意に置換されたアントラセニル基、任意に置換されたナフチル基または任意に置換されたフェニル基である請求項6記載の方法。

【請求項9】 フォトレジスト組成物が約248nmの波長の放射線で画像形成され、反射防止ハードマスク組成物が任意に置換されたアントラセン基または任意に置換されたナフチル基を有する成分を含む請求項1記載の方法。

【請求項10】 フォトレジスト組成物が約193nmの波長の放射線で画像形成され、反射防止ハードマスク組成物が任意に置換されたフェニル基を有する成分を含む請求項1記載の方法。

【請求項11】 誘電体層が酸素含有プラズマでエッチングされる請求項1記載の方法。

【請求項12】 反射防止ハードマスク組成物層がハロゲンプラズマでエッチングされる請求項1記載の方法。

【請求項13】 酸素プラズマエッチングに対して、反射防止ハードマスク層が誘電体層よりも少なくとも約3倍反応性でない請求項1記載の方法。

【請求項14】 反射防止ハードマスク組成物が熱酸発生剤化合物を含む請求項1記載の方法。

【請求項15】 反射防止ハードマスク組成物が、フォトレジスト組成物層をアブライする前に熱的に硬化される請求項1記載の方法。

【請求項16】 反射防止ハードマスク組成物が光酸発生剤を含み、フォトレジスト組成物層の露光までに、光酸発生剤が実質的に活性化されない請求項1記載の方法。

【請求項17】 反射防止ハードマスク組成物が架橋剤物質を含む請求項1記載の方法。

【請求項18】 (a) 基体上に誘電体層を有する基体を提供し；

(b) 誘電体層の上に、酸素プラズマエッチングに対して、誘電体層よりも少なくとも約3倍反応性でない有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層を堆積し；

(c) 反射防止ハードマスク組成物の被覆層の上にフォトレジスト組成物の被覆層を堆積し；

(d) フォトレジスト組成物の被覆層をパターン付けされた放射線で露光し、現像し、反射防止ハードマスク組成物の上にフォトレジストレリーフイメージを形成し；

(e) 反射防止ハードマスク組成物をエッチングし、該組成物のレリーフイメージを形成し；さらに

(f) 露出した誘電体層領域をエッチングすることを含む、集積回路またはエレクトロニックパッケージング基板の上に位置する誘電体層をエッチングする方法。

【請求項19】 酸素プラズマに対して、反射防止ハードマスク組成物が誘電体組成物層よりも、少なくとも約5倍反応性でない請求項18記載の方法。

【請求項20】 反射防止ハードマスク層がハロゲンプラズマでエッチングされる請求項19記載の方法。

【請求項21】 基体上に誘電体層を有する基体；誘電体層の上の、周期表のⅢⅠa、Ⅳa、Ⅴa、Ⅵa、ⅦⅠa、ⅦⅡⅠ、Ⅰb、Ⅱb、ⅢⅠb、ⅣbまたはⅤb族から選択される1以上の無機元素を含む有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層；および反射防止ハードマスク組成物の被覆層の上の、フォトレジスト組成物の被覆層を含む、被覆された基体。

【請求項22】 基体上に誘電体層を有する基体；誘電体層の上の、有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層；および反射防止ハードマスク組成物被覆層の上の、フォトレジスト組成物の被覆層を含む、被覆された基体。

【請求項23】 組成物の全固形分に基づいて、少なくとも約20モルパーセントの炭素および少なくとも約1モルパーセントのSi、GeまたはAl原子、および上に位置するフォトレジスト層をパターン形成するのに使

用される露光放射線を吸収することができる有機発色団を含む、オーバーコートされたフォトレジスト層と共に使用するための、反射防止ハードマスク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は集積回路システムの製造のための組成物および方法に関する。より詳細には、酸素ベースのプラズマエッチングへの良好な耐性を示し、回路製造工程においてハードマスク (hard mask) として役立つことができる、有機スピノン型 (spinon type) 反射防止膜 (antireflective coating, ARC) 組成物が提供される。

【0002】半導体デバイスの製造においては、概して、電氣的に絶縁する誘電体領域によって隔離された様々な伝導体デバイス領域および層が、デバイス基体上に形成される。これらの誘電体領域は、例えば、二酸化ケイ素から、例えば、オキシドグロウ (oxide growth)、スパッタリングまたは他の化学的堆積法のような様々な技術によって製造されることができる。デバイスの製造においては、誘電体層に、デバイスの異なる領域の間での接触および電氣的通信を可能にする開口 (opening) を作る必要がある。

【0003】フォトリソグラフィは、誘電体層におけるそのような開口を形成するのに使用される。誘電体層の上でフォトレジストがパターンを形成され、露光後に、露出される誘電体領域は、ドライエッチング、典型的にはプラズマエッチングまたはイオン衝撃 (ion bombardment) によって除去される。米国特許第5468342号および第5346586号参照。しかし、下層の誘電体物質をプラズマエッチングする間に、レジストマスクも分解され、誘電体層にパターン付けられるイメージの解像度を低減させるであろう。その様な、不完全なイメージ転写は半導体デバイスの特性を損ねることがある。

【0004】ハードマスクとして知られる特定の無機物質が誘電体およびレジスト層の間に挿入されており、レジスト層から、下に位置する誘電体層へのイメージ転写における不完全さを低減させる。例えば、ポリシリコン、窒化ケイ素、アルミニウム、ケイ化チタンまたはタングステンのようなハードマスク物質がスパッタリングのような蒸着法により、誘電体層の上に蒸着される。次いで、フォトレジストがハードマスクの上に被覆され、画像形成される。レジストの現像後に露出される無機ハードマスク領域は、有機レジスト層が耐え得るプラズマエッチングによって除去される。無機ハードマスク層とその上に被覆されパターン付けられた有機物ベースのレジストとの間で、エッチングの比較的優れた選択性が達成されることができる。そのようなエッチングの選択性は、概して、誘電体層と有機物ベースのレジストとの間では生じ得ない。そのようなエッチングの後、ハードマ

スクの輪郭はレジストマスクと一致する。ハードマスクエッチング後に露出される誘電体領域は、次に、誘電体に選択的であり、ハードマスクは耐えることができるようなエッチングによって除去されることができる。誘電体層物質とハードマスクの間に、エッチングの優れた選択性が認められるので、上述のようなイメージの転写の不充分さは回避されることができる。概して、先に述べた米国特許を参照。

【0005】そのようなアプローチは多くの集積回路の製造に有効であることができるが、産業界は、より高い解像度で、さらにより小さな構造物を生産することを継続して要求する。実際には、回路の製造においては、解像度およびより小さな構造物を形成する能力を制限する他の問題点がある。例えば、フォトレジストを露光するのに使用される活性放射線の反射は、レジストにおいてパターン付けられるイメージの解像度を制限することができる。特に、下層の表面とフォトレジストとの界面からの放射線の反射は、フォトレジスト中での放射線強度の空間的な変化を生じさせることができ、その結果、現像後に、不均一なライン幅のフォトレジストを生じさせる。露光放射線は下層の表面とフォトレジストとの界面から、露光を意図していないフォトレジスト被覆の領域に散乱することもでき、結果としてライン幅の変動を生じさせる。よって、集積回路の製造のために、新たな組成物および方法を有することが望まれている。

【0006】本発明は、オーバーコートされる (overcoated) フォトレジストのための反射防止膜組成物 (ARC) として使用するのに好適な、新規の有機物ベースの放射線吸収性組成物を提供する。本発明の反射防止組成物は、アンダーコートされた (undercoated) 誘電体層 (例えば、無機酸化物質または有機層) およびオーバーコートされたフォトレジストをプラズマエッチングするのに十分な選択性を示すことによって、ハードマスク層としても有効に機能することができる。本発明の反射防止ハードマスク組成物は、エッチングの選択性を提供することができる無機物で置換された成分を含む。例えば、本発明の好ましい反射防止ハードマスク組成物は、1以上の無機元素、典型的には周期表のIIIIa、IVa、Va、Vla、VIIa、VIIb、Ib、IIb、IIIIb、IVbおよび/またはVb族の元素、より好ましくは、特にケイ素、ゲルマニウム、アルミニウム、を含む成分の1以上を含む。例えば、本発明の反射防止ハードマスク組成物は、例えば、Siを含む置換基を有するアクリルモノマーの反応により提供されるコポリマーのような、有機ケイ素ポリマーを含むことができる。

【0007】本発明の反射防止ハードマスク組成物は好ましくは、上に位置する (overlying) レジスト層をパターン付けするのに使用される露光放射線を効果的に吸収することができる発色団成分も含む。発色団

は、オーバーコートされるフォトレジストに使用される露光波長にしたがって変えることができる。例えば、248nmで画像形成されるレジストについては、反射防止ハードマスク組成物は好適に、アントラセンまたはナフチル基を有する樹脂または他の成分を含むことができる。例えば、193nmで画像形成されるレジストについては、反射防止ハードマスク組成物は好適に、フェニル基を有する樹脂または他の成分を含むことができる。単一の樹脂が放射線吸収性発色団、およびエッチングの選択性を提供することができる無機基を含むこともできる。反射防止ハード組成物は、加工の間に、好ましくは硬化され、架橋される。

【0008】本発明は、基体、特に半導体ウェハー等の様なエレクトロニックパッケージングデバイス (electronic packaging device) をパターン付けし、処理するための方法も含む。より詳細には、本発明の好ましい方法は、誘電体表面層を有する基体 (例えば、半導体ウェハー) を提供し、その上に本発明の反射防止ハードマスク組成物の被覆層をアブライすることを含む。有機反射防止ハードマスク組成物はスピンコーティングによってアブライされることができ、現行の無機ハードマスク層の適用に用いられる典型的な蒸着よりも、明らかに、より便利である。

【0009】次いで、フォトレジスト層は反射防止ハードマスク層の上にアブライされ、レジスト層はパターン付けされた放射線で画像形成され、現像され、反射防止層の上にレリーフイメージを提供する。次いで、反射防止ハードマスクは、オーバーコートされたレジストレリーフイメージよりも反射防止層により反応性、例えば、反射防止ハードマスク層：フォトレジストレリーフイメージのエッチングの選択性が少なくとも約3:1、より好ましくは少なくとも約5:1、さらにより好ましくは少なくとも約7:1または10:1であるプラズマでエッチングされる。例えば、ケイ素無機成分を含む反射防止ハードマスク層はフッ素ベースのプラズマで選択的にエッチングされることができ、Al無機成分を含む反射防止ハードマスク層は塩素ベースのプラズマで選択的にエッチングされることができ、

【0010】そのエッチング処理は、上に位置するパターン付けされたレジストのレリーフイメージに一致する、反射防止ハードマスク組成物のレリーフイメージを提供する。次いで、露出された誘電体層の領域は、相対的に反射防止ハードマスク層との反応性が低い、例えば、下に位置する (underlying) 誘電体層：反射防止ハードマスク層のエッチング選択性が、少なくとも約3:1、より好ましくは少なくとも約5:1、さらにより好ましくは少なくとも約7:1または10:1であるプラズマでエッチングされる。例えば、窒化ケイ素または酸化ケイ素の層のような、Siベースの誘電体層は好適なハロゲンプラズマで選択的にエッチングされ

ることができ、有機誘電体層は酸素ベースのプラズマで選択的にエッチングされることができた。誘電体層のそのようなエッチングの後に露出された基体の領域は、次いで、例えば金属化のような、望まれる様に選択的に加工されることができ、

【0011】本発明の態様をより具体的に例示すると、Siを含む反射防止ハードマスク物質が、フッ素または塩素プラズマのようなハロゲンプラズマでエッチングされることができ、下に位置する有機誘電体層は選択的に酸素ベースのプラズマでエッチングされることができ、他の態様においては、Alを含む反射防止ハードマスク物質が塩素ベースのプラズマでエッチングされることができ、下に位置するSiO<sub>2</sub>誘電体層はフッ素ベースのプラズマで選択的にエッチングされることができ、本発明はさらに、本発明の反射防止ハードマスク組成物単独で、もしくはオーバーコートされたフォトレジスト組成物および/または下に位置する誘電体層と組み合わせて被覆されたマイクロエレクトロニックウェハーのような基体を含む新規な工業製品を提供する。本発明の他の態様は以下に開示される。

【0012】上述の様に、本発明は、スピンオン配合物としてアブライされることができ、新規の反射防止ハードマスク組成物を提供する。本発明の組成物は、例えば、SiO<sub>2</sub>もしくは他の無機酸化物のような無機物質、または有機樹脂層のような下に位置する誘電体層に対して、エッチングの良好な選択性を示すことができる。反射防止ハードマスク組成物は、炭素基 (carbon group) およびSi、Asおよび/またはGeのような無機元素の混合物である。ここで、無機原子または元素とは、炭素でなく、水素、窒素、酸素または硫黄以外の多価元素をさすものと意図され、好ましくは周期表のIIb、IIIb、IVb、VbまたはVIb族の元素、より好ましくは周期表のIIIbまたはIVb族の元素である。

【0013】反射防止ハードマスク組成物は典型的に、組成物の全固形分 (溶媒キャリアを除く全ての成分) に基づいて、少なくとも1モルパーセントの無機元素を、より典型的には、組成物の全固形分 (溶媒キャリアを除く全ての成分) に基づいて、少なくとも約3または5モルパーセントの無機元素を含むであろう。より好ましくは、反射防止ハードマスク組成物は、組成物の全固形分に基づいて、少なくとも約7、10、12または15モルパーセントの無機元素を含むであろう。例えば、反射防止ハードマスク組成物は、組成物の全固形分に基づいて、少なくとも約17、20、25、30、35または40モルパーセントの無機元素を含むような、より多い無機含量も好適であろう。反射防止ハードマスク組成物は、典型的に、実質的な炭素含量を有しており、例えば、全固形分に基づいて、組成物の少なくとも約10、15または20モルパーセントは炭素であろう。より好

ましくは、全固形分に基づいて、組成物の少なくとも約25、30、35、40、50または60モルパーセントは炭素であろう。オーバーコートされたフォトレジストの露光放射線を吸収する発色団の1以上は、典型的に、上述のような芳香族炭素基であろう。

【0014】本発明の特に好ましい方法が一般化されて図示されている図1では、工程1において、基体10はオーバーコートされた誘電体層12を有して提供される。基体10は、例えば、半導体ウエハー、マイクロチップモジュールなどのようなエレクトロニックパッケージングデバイスであることができる。例えば、基体10はケイ素、二酸化ケイ素、アルミニウムまたは酸化アルミニウムのマイクロエレクトロニックウエハーであることができる。使用されることができる他の基体としては、ヒ化ガリウム、窒化ガリウム、インジウムベース、セラミック、石英または銅の基体が挙げられる。

【0015】層12は、例えば $\text{SiO}_2$ のような無機酸化物、パリレン (parylene) もしくはフッ素化アンホラスカーボン (fluorinated amorphous carbon) のような樹脂層、または処理された基体10を隔離し、電気的に絶縁する構造物に用いられる様々な種類の物質であることができる。図1の工程2においては、本発明の有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層14が層12の上にアブライされる。被覆層14は、液体の被覆性配合物を層12の上にスピンコーティングすることによってアブライされ、続いて、例えば、約90℃で60秒間、真空ホットプレートによって、溶媒キャリアの除去がなされることができる。反射防止ハードマスク組成物は、概して、約0.02~0.5  $\mu\text{m}$ の乾燥膜厚、より典型的には約0.04~0.20  $\mu\text{m}$ の乾燥膜厚で基体上にアブライされる。

【0016】上述の様に、反射防止ハードマスク組成物の被覆は、オーバーコートされたフォトレジスト層の露光放射線の吸収のための発色団部分および、下に配置された誘電体層12に対するプラズマエッチングの選択性を提供する無機基を有する成分を含む。本発明の好ましい反射防止ハードマスク組成物は発色団および/または無機基を樹脂上に有する樹脂を含む組成物を含む。樹脂は好ましくは有機物である。例えば、露光放射線の効果的な吸収のために、炭素環式アリアルまたはヘテロ芳香族基のような、例えばアントラセニル (248 nmに対して)、フェニル (193 nmに対して)、ナフチレン等のペンダント発色団基を有するポリマーが用いられることができる。好ましい発色団および発色団を含む樹脂は、Shipley Companyに譲渡された、米国特許第5851730号および欧州特許公開公報第813114A2号に開示されている。

【0017】発色団および耐エッチング性の無機基の両方を有する樹脂は、例えば、無機の耐エッチング性元素 (例えば、Si、Ge、Alなど) を有するモノマーと

所望の発色団基を有するモノマーとの反応のような、好適なモノマー混合物の反応によって容易に調製されることができる。そのようなモノマーは商業的に入手可能であり、容易に合成されることができる。例えば、Si基を有するアクリルモノマーは、Gelest, Inc. (Tulleytown, PA) 等のような、多くの販売会社から入手できる。より好ましくは、代表的なモノマーとしては、メタアクリルオキシメチルトリス (トリメチルシロキシ) シラン、アリルトリス (トリメチルシロキシ) シラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリス (トリメチルシロキシ) シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニル (3, 3, 3-トリフルオロプロピル) ジメチルシラン、ビニルトリフェノキシシラン、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリアセトキシシラン等が挙げられる。ビニル末端またはメタアクリルオキシプロピル末端のp-ジメチルシロキサンのようなビニル末端ケイ素ポリマーが使用可能であり、それは例えば、2, 2' アゾビスイソブチルニトリルのような開始剤の存在下でのフリーラジカル重合のような、好適な反応によって他のポリマーに組込まれることができ、好ましくはテトラヒドロフランなどのような好適な溶媒の存在下で、典型的には反応が完了するまで加熱される。本発明の反射防止ハードマスク組成物の代表的な合成法は、以下の実施例1を参照。

【0018】同様の方法で、他の無機物質が、本発明に従って使用するための反射防止ハードマスク組成物の成分に組込まれることができる。例えば、1以上の所望の無機原子を有する他の重合可能なモノマーが反応され、樹脂を形成することができる。そのようなモノマーは、Gelest, Inc. 等のような販売会社から商業的に入手可能である。例えば、好適なモノマーとしては、アリルトリエチルゲルマン、アリルトリメチルゲルマン、メタアクリルオキシトリエチルゲルマン、テトラアリルゲルマン、ビニルトリエチルゲルマン等を挙げることができる。好適なアルミニウム物質も商業的に入手可能である。

【0019】さらに、無機の耐エッチング性成分および反射防止成分は、本発明の反射防止ハードマスク組成物とは別個のブレンドされた物質であることができる。例えば、無機成分を有するポリマーは露光放射線吸収性発色団を含む有機ポリマーとブレンドされることができる。例えば、好適な無機の耐エッチング性ポリマーの例としては、ケイ素含量が高く、シラノール含量がより低い、p-メチルシリセスキオキサンのようなシリセスキオキサン；エポキシプロポキシプロピル末端p-ジメチルシロキサン；メチルシロキサンとジメチルシロキサンのカルビノール官能性コポリマー；ジメチルシロキサンとエチレンオキシドのアルコール末端コポリマー；およびシラノール末端p-ジメチルシロキサンが挙げられる。無機架橋剤が使用されることもできる。例えば、ア

ルミニウム-ブトキシド-ビス(エチルアセトアセテート)のようなアルミニウム架橋剤は、所望の無機成分含有量を反射防止ハードマスク組成物に提供するのに好適であることができる。そのようなポリマーとブレンドされることができる、発色団を有する代表的な有機物ベースのポリマーは、Shipleyの米国特許第5851730号および欧州特許公開公報第813114A2号に開示されている。193nmのレジスト画像形成に対して好適なフェニル含有ポリマーが、Shipley

Companyに譲渡された、1998年9月15日に出願され係属中である米国特許出願第09/153575号に開示されている。その出願は、特に、スチレン、2-ヒドロキシエチルメタアクリレートおよびメチルメタアクリレートの重合された基からなり、それぞれのモル比が30:38:32である、好ましい反射防止ターポリマーを開示する。

【0020】本発明の反射防止ハードマスク組成物のポリマーは、無機の耐エッチング性の元素および発色団単位に加えて、他の単位を含むことができる。例えば、本発明の組成物の樹脂はペンダントシアノ基;無水イタコン酸基;アダマンチル、ノルボルニル、シクロヘキシルなどのような脂環式基;ナフチル、フェノールのような炭素環式アリール基;等を有することができる。

【0021】好ましくは、混合された、本発明の反射防止ハードマスク組成物の樹脂またはオリゴマー成分は、組成物の樹脂またはオリゴマーの全モル量の、少なくとも約3、4、5、6、7または8モルパーセントの量で、1以上の無機の耐エッチング性成分を有する。より多い量の無機の耐エッチング性原子が使用されることができ、例えば、組成物の樹脂またはオリゴマーの全量に基づいて、少なくとも約10、12、15、または20モルパーセントの無機の耐エッチング性元素の濃度である。上述のように、典型的な、本発明の反射防止ハードマスク組成物の成分としては、反射防止発色団および無機の耐エッチング性元素を含む樹脂またはオリゴマー成分;架橋成分が存在する場合には、典型的には酸のソースと架橋剤;および溶媒キャリアが挙げられる。しかし、組成物は追加の成分を含むことができる。例えば、反射防止発色団および無機の耐エッチング性の元素は非ポリマー性の低分子(例えば、約500より小さい分子量)の添加剤によって提供されることができる。

【0022】本発明の反射防止ハードマスク組成物の樹脂の分子量は比較的広範囲に変化することができ、例えば、約1,000~約1,000,000ダルトンの重量平均分子量(Mw)であることができる。本発明の組成物の反射防止発色団および無機の耐エッチング性成分の濃度は比較的広範囲に変化することができ、概して、これらの成分は、組成物の全乾燥成分の重量の約50~95重量パーセントの濃度で使用され、より典型的には、全乾燥成分(溶媒キャリアを除く全ての成分)の約

60~90重量パーセントである。

【0023】本発明の架橋型の反射防止ハードマスク組成物は架橋剤成分または物質も含む。様々な架橋剤が使用されることができ、上述のShipleyの米国特許第5851730号に開示される、グリコウリル(glycouril)架橋剤、特に、アメリカンシアナミド社から商業的に入手可能な、商品名Powderlink 1174であるメトキシメチル化グリコウリルのような、ARC架橋剤を含む。他のアミンベースの架橋剤が好適であることができる。例えば、メラミン架橋剤、特に、Cymel 300、301、303、350のような、アメリカンシアナミド社によって、商品名Cymelとして販売されるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂が好適であることができる。アメリカンシアナミド社によって、Bettle 60、65および80として販売される尿素樹脂およびアメリカンシアナミド社によってCymel 1123および1125の商品名で販売されるベンゾグアナミン樹脂のような、ベンゾグアナミンベースの樹脂および尿素ベースの樹脂も好適であることができる。

【0024】本発明の架橋性反射防止ハードマスク組成物は、好ましくは、反射防止ハードマスク被覆層を硬化する間の架橋剤の反応を触媒し、または促進するために、さらに酸または酸発生剤化合物を含む。好ましくは、光分解または熱処理で酸を遊離する酸発生剤化合物が使用される。好ましくは、酸発生剤としては、熱酸発生剤、すなわち、熱処理後に酸を発生する化合物が使用される。例えば、ベンゾイントシレート、ニトロベンジルトシレート(特に、4-ニトロベンジルトシレート)、および他の有機スルホン酸のアルキルエステルのような、様々な公知の熱酸発生剤が好適に使用される。好ましい熱酸発生剤は、King Industriesから入手できるNacure 5225である。活性化後に、スルホン酸を発生させる化合物が概して適する。典型的には、熱酸発生剤は架橋性反射防止ハードマスク組成物中に、組成物の全乾燥成分の約0.3から3重量パーセントの濃度で存在する。熱酸発生剤の代わりに、または熱酸発生剤に加えて、光酸発生剤が酸発生剤として使用されることができ、反射防止ハードマスク被覆層の面はオーバーコートされるフォトレジスト組成物の適用前に、活性放射線に曝露される。

【0025】酸発生剤ではなく、単に、酸が本発明の架橋性反射防止ハードマスク組成物に配合されることもでき、特に、酸の存在下で硬化するのに熱を必要とする反射防止ハードマスク組成物であって、組成物の使用の前に、酸が組成物の成分の望まれない反応を促進しないので場合に配合されることができる。好適な酸としては、例えば、トルエンスルホン酸およびスルホン酸のようなスルホン酸類、トリフリッカアシッド(triflic acid)、またはこれら物質の混合物が挙げられ



る。

【0026】本発明は、フォトレジスト組成物との意図される使用の間に、有意に架橋しない反射防止ハードマスク組成物も含む。その様な非架橋性組成物は、架橋反応を誘導または促進するための、架橋剤成分または酸もしくは熱酸発生剤を必要としない。言い換えれば、その様な非架橋性反射防止ハードマスク組成物は、典型的には、架橋反応を促進するための、架橋剤成分および／または酸のソースを本質的に有しないか（例えば、約1または2重量%未満）、または完全に有しない。

【0027】図1の工程2を再び参照すると、反射防止ハードマスク組成物が架橋性の組成物である場合には、組成物は好ましくは、フォトレジスト層の適用前に、この工程で、少なくとも部分的に硬化される。熱処理が概して好ましい。硬化または架橋条件は反射防止ハードマスク組成物の成分に応じて変化するであろう。好適な条件としては、例えば、約200℃で約10～30分間、被覆された基体10を加熱することが挙げられる。

【0028】本発明の反射防止組成物は好ましくは、1以上の光酸発生剤（PAG）も含み、それはオーバーコートされたフォトレジスト層の望まれないノッチング（notching）またはフットイング（footing）を禁止するか、実質的に妨げるのに充分な量で、好適に使用される。本発明のこの態様において、光酸発生剤は、架橋反応を促進するための酸のソースとして使用されず、よって、好ましくは光酸発生剤は、反射防止組成物の架橋の間、実質的に活性化されない（架橋性反射防止ハードマスク組成物の場合）。特に、熱で架橋される反射防止ハードマスク組成物の場合に関しては、反射防止ハードマスク組成物のPAGは架橋反応の条件に対して実質的に安定であり、PAGは、その後オーバーコートされたレジスト層の露光の際に、活性化され酸を発生するようにされる。特に、好ましいPAGは、約140℃または150℃～190℃の温度で、5分～30分またはそれ以上の時間曝露しても、実質的に解離または他の態様の分解もしない。反射防止膜組成物におけるそのようなPAGおよびその使用は、Shipley Companyに譲渡された、Pavelchekらによる、1997年2月6日に出願された米国特許出願番号第08/797741号および対応日本国公開特許公報、特開平第10-61845号に開示されている。本発明の反射防止ハードマスク組成物に使用するのに好適なPAGはフォトレジストPAGの以下の記述で明確にされる。概して、本発明のARCにおけるその様な使用のための好ましい光酸発生剤としては、例えば、ジ（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムパーフルオロオクタンサルホネートのようなオニウム塩および1,1-ビス（p-クロロフェニル）-2,2,2-トリクロロエタンのようなハロゲン化された非イオン性光酸発生剤が挙げられる。

【0029】本発明の反射防止ハードマスク組成物は、オーバーコートされるフォトレジスト層を露光するのに使用される放射線を吸収する、追加の染料化合物を含むこともできる。他の任意の添加剤としては、例えば、ユニオンカーバイド社から入手できる商品名Silwet 7604の平滑剤のような表面平滑剤、または3M社から入手できる界面活性剤FC430が挙げられる。好ましい界面活性剤は固形分0.2～1.5%の濃度である。

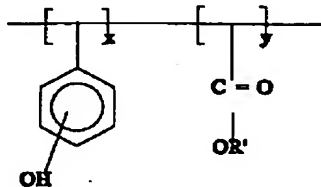
10 【0030】スピノン適用に適する、液体被覆性反射防止ハードマスク組成物を製造するために、組成物の成分は、例えば、エチルラクテート；2-メトキシエチルエーテル（ジグリム）、エチレングリコールモノメチルエーテル、およびプロピレングリコールモノメチルエーテルのようなグリコールエーテルの1以上；メトキシブタノール、エトキシブタノール、メトキシプロパノールおよびエトキシプロパノールのようなエーテルおよびヒドロキシ部分の両方を有する溶媒；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなエステル；および2塩基エステル、プロピレンカーボネート、およびガンマーブチロラクトンをはじめとする他の溶媒のような好適な溶媒に溶解される。溶媒中の乾燥成分の濃度は適用方法のようないくつかの要因に依存する。概して、反射防止ハードマスク組成物の固形分含量は、反射防止ハードマスク組成物の総重量の約0.5～20重量パーセントの範囲で変化し、好ましくは、固形分含量は組成物の総重量の約2～10重量パーセントの範囲で変化する。

30 【0031】次に、図1の工程3によると、フォトレジスト被覆層16が反射防止ハードマスク層14の上にアブライされる。層14の適用に際しては、レジストは、スピニングのような任意の標準の手段でアブライされることができる。ポジ型およびネガ型光酸発生剤組成物をはじめとする様々なフォトレジスト組成物が本発明の反射防止ハードマスク組成物に使用されることができる。本発明のARCと共に使用するためのフォトレジストは、概して、樹脂バインダーと光活性成分、典型的には光酸発生剤化合物を含む。好ましくは、フォトレジスト樹脂バインダーは官能基を有し、それは画像形成されたレジスト組成物にアルカリ水による現像可能性を与える。概して、本発明の反射防止組成物と共に使用するための特に好ましいフォトレジストはポジ型およびネガ型の化学増幅型レジストである。多くの化学増幅型レジスト組成物が、例えば、米国特許第4968581号；第4883740号；第4810613号；第4491628号および第5492793号に開示されており、これらの全ての化学増幅ポジ型レジストの製造および使用に関するこれらの教示は本明細書の一部として参照され

る。本発明の反射防止組成物との使用に特に好ましい化学増幅型フォトレジストは、光酸発生剤ならびにフェノール性および非フェノール性単位の両方を有するコポリマーを含む樹脂バインダーの混合物からなる。例えば、その様なコポリマーの好ましい基の1つは、実質的に、本質的にまたは完全にコポリマーの非フェノール性単位の上にだけ酸レイビル基 (acid labile groups) を有する。特に好ましいコポリマーバインダーの1つは、次式のxおよびyの繰り返し単位を有する。

【0032】

【化1】



【0033】式中、コポリマー全体において、ヒドロキシル基はオルト、メタまたはパラ位の何れかに存在し、 $R'$  は1〜約18個の炭素原子、より典型的には1〜約6〜8個の炭素原子を有する置換または非置換のアルキルである。tert-ブチルが概して好ましい $R'$  基である。 $R'$  基は、例えば、ハロゲン (特にF、ClまたはBr)、 $C_1-$ 。アルコキシ、 $C_2-$ 。アルケニルなどの1以上によって任意に置換されることができる。単位xおよびyはコポリマー中で規則的に交互であることができ、またはポリマー全体にランダムに点在されることができる。その様なコポリマーは容易に形成されることができる。例えば、上述の式の樹脂のために、ビニルフェノール、およびt-ブチルアクリレート等のような置換または非置換のアルキルアクリレートが、公知のフリーラジカル条件下で縮合されることができる。置換エステル部分、すなわちアクリレート単位の、 $R'-O-C(=O)-$ 部分は樹脂の酸レイビル基として働き、樹脂を含むフォトレジストの被覆層の露光後に、光酸に誘導される切断を受けるであろう。好ましくは、コポリマーは約8000〜約50000、より好ましくは約15000〜約30000のMwを有し、約3以下の分子量分布、より好ましくは約2以下の分子量分布を有する。非フェノール性樹脂、例えば、t-ブチルアクリレートまたはt-ブチルメタアクリレートのようなアルキルアクリレートとビニルノルボルニルまたはビニルシクロヘキサノール化合物のようなビニル脂環式化合物とのコポリマーも、本発明の組成物において、樹脂バインダーとして使用されることができる。その様なコポリマーは、その様なフリーラジカル重合または他の公知の方法で製造されることもでき、適切に、約8000〜約50000のMwおよび約3以下の分子量分布を有するであろう。別の、好ましい化学増幅ポジ型樹脂としては、Si

ntaらの米国特許第5258257号; Thackerayらの米国特許第5700624号; およびBarclayらの米国特許第5861231号に開示されている。

【0034】本発明の反射防止組成物と共に使用するのに好ましいネガ型レジスト組成物は、酸に曝露すると、硬化し、架橋または固化するであろう物質および光酸発生剤の混合物を含む。特に好ましいネガ型レジスト組成物は、フェノール性樹脂のような樹脂バインダー、架橋剤成分および本発明の光活性成分を含む。その様な組成物およびその使用は欧州特許公開公報第0164248号および第0232972号ならびにThackerayらの米国特許5128232号に開示されている。樹脂バインダー成分として使用するのに好ましいフェノール性樹脂としては、ノボラックおよび上述のようなポリ(ビニルフェノール)類が挙げられる。好ましい架橋剤としては、メラミンを含むアミンベースの物質、グリコウリル、ベンゾグアナミンベースの物質および尿素ベースの物質が挙げられる。メラミン-ホルムアルデヒド樹脂が概して最も好ましい。その様な架橋剤は商業的に入手可能であり、例えば、メラミン樹脂はアメリカンシアナミド社から商品名Cymel 300、301および303として販売されている。グリコウリル樹脂はアメリカンシアナミド社から商品名Cymel 1170、1171、1172、Powderlink 1174として販売されており、尿素ベースの樹脂は商品名Beetle 60、65および80として販売されており、さらに、ベンゾグアナミン樹脂は商品名Cymel 1123および1125として販売されている。

【0035】本発明の反射防止ハードマスク組成物と共に使用されるレジストの好適な光酸発生化合物としては、米国特許第4442197号、第4603101号および第4624912号に開示されるようなオニウム塩 (それらの文献の記載は本明細書の一部として参照される); および、Thackerayらの米国特許第5128232号におけるようなハロゲン化光活性化合物、ならびにスルホン化エステルおよびスルホンルオキシケトンを含むスルホネート光酸発生剤をはじめとする非イオン性有機光活性化合物が挙げられる。ベンゾイントシレート、t-ブチルフェニルアルファ-(p-トルエンスルホンルオキシ)-アセテートおよびt-ブチルアルファ-(p-トルエンスルホンルオキシ)-アセテートを含む、好適なスルホネートPAGの開示のための、J. of Photopolymer Science and Technology, 4(3): 337-340 (1991)を参照。好ましいスルホネートPAGはSintaらの米国特許第5344742号にも開示されている。米国特許第5879856号のカラム6の式IおよびIIのカンフルスルホネートPAGも、本発明の反射防止組成物と共に使用されるレジスト



組成物、特に本発明の化学増幅型樹脂に好ましい光酸発生剤である。

【0036】図1の工程3においては、上述のようなレジスト層16の適用後、フォトレジスト被覆層は典型的には、熱によって乾燥され、好ましくはレジスト層がタックフリーになるまで溶媒が除去される。最適な場合では、本質的にARC層とフォトレジスト層との層間の混合は起こらない。

【0037】次いで、レジスト層は公知の方法で、マスクを通して活性放射線で画像形成される。露光エネルギーはレジストシステムの光活性成分が効果的に活性化し、レジスト被覆層にパターン形成されたイメージを生じさせるのに充分なものであり、より具体的には、露光エネルギーは典型的には、露光手段に応じて、約3~300mJ/cm<sup>2</sup>の範囲である。露光されたレジスト層は、所望の場合には露光後のベークにかけられ、被覆層の露光領域と非露光領域の間の溶解性の違いを生じさせるか、または増大させることができる。例えば、ネガ型酸硬化性フォトレジストは、典型的には、酸で促進される架橋反応を引き起こすために、露光後の加熱を必要とし、多くの化学増幅ポジ型レジストは、酸で促進されるデプロテクション(deprotection)反応を引き起こすために、露光後の加熱を必要とする。典型的には、露光後のベークの条件は、約50℃以上の温度を含み、より具体的には約50℃~160度の範囲の温度である。レジストは広範囲の露光エネルギーで画像形成されることができ、例えば、1-線照射(365nm)、ディープUV、特に248nm、200nmより短い193nmおよび157nmのような波長、e-ビーム、EUV、イオンプロジェクションリソグラフィ(ion projection lithography, IPL)ならびにX-線および他の20nmより短いような超短波長が挙げられる。

【0038】レジスト層に潜像が形成された後、図1のステップ4において、レジストが現像される(すなわち、ポジ型レジストの場合には、露光された領域が除去され、ネガ型レジストの場合には、露光されていない領域が除去される)。湿式の現像が好適であり、例えば、水性テトラブチルアンモニウムヒドロキシド溶液、または他の水性アルカリ性溶液を用いて、図1の工程4に示されるように、反射防止ハードマスク層14上にレジストリーフイメージ16'を提供する。所望の場合には、フォトレジスト層はプラズマ(例えば、酸素ベースのプラズマ)を用いて、乾式で現像されることもできる。

【0039】工程5においては、反射防止ハードマスク層14が、上に位置するレジストリーフイメージ16'を形成するのに用いられたプラズマと異なるプラズマでパターン付けされる。例えば、反射防止ハードマスク層は、フッ素または塩素ベースのプラズマのようなハ

ロゲンベースのプラズマでエッチングされ、図1の工程5に示されるように、上に位置するレジストリーフイメージ16'と一致する、反射防止ハードマスクリーフイメージ14'を提供することができる。特に、Siを含む反射防止ハードマスク層をエッチングするのに好ましい物質はCF<sub>4</sub>のガスフローにおいて形成されるプラズマであり、好ましくは実質的に酸素を含まない(3または5モル%より少ない)ものである。塩素ベースのプラズマエッチング剤は特にAlを含む反射防止ハードマスク層をエッチングするものである。

【0040】その後、図1の工程6に示されるように、下に位置する誘電体層12が、例えば、酸素ベースのプラズマによってエッチングされ、プラズマはレジストリーフイメージ16'およびパターン形成された反射防止ハードマスク層14'によってマスクされていない誘電体層12を除去することができ、反射防止ハードマスク層14'は、上述のように、層14'の無機成分のために酸素ベースのプラズマに耐える。

【0041】次いで、選択的に画定された基体10の表面は所望のように加工されることができ、例えば、画定された領域は、銅、アルミニウム、タングステンもしくは他の導電性金属、またはこれらの合金の蒸着により金属化され、図1の工程7に図示されるような回路トレースまたはエレクトリカルインターコネクトバイア19を提供することができる。バイアまたはトレース19を形成するのに好ましい金属はCVD銅または電気メッキ銅である。ここで引用される全ての文献の記載は本明細書の一部として参照される。次の非限定的な実施例は発明を例示するものである。

#### 【0042】実施例1

本発明の有機ケイ素ポリマーの合成。

15. 00グラムの9-アントラセンメチルメタアクリレート、5.61グラムの2-ヒドロキシエチルメタアクリレート、および26.33グラムの3〔トリメチルシリルオキシ〕シリル〕プロピルメタアクリレートが320グラムのテトラヒドロフランに溶解された。溶液は乾燥窒素のストリームで10分間脱ガスされ、45℃に加熱された。次いで、0.475グラムの重合開始剤、2,2'-アゾビスイソブチルニトリルが溶液に添加され、溶液は還流下24時間加熱された。ポリマー生成物は12Lの脱イオン水中で沈殿することによって回収され、真空乾燥された。収率は84%であった。重量平均分子量(ポリスチレン標準に対して)は22,000であった。

#### 【0043】実施例2

本発明の組成物の調製および使用。

本発明のARC/ハードマスク組成物は、上述の実施例1の有機ケイ素ポリマー(10グラム)、Powder link 1174グリコウリル架橋剤(1.5グラム)、バラートルエンシルホン酸(0.2グラム)を、

エチルラクトートの溶媒中で混合し、総固形分約4重量%の配合物とすることによって調製された。そのARC／ハードマスク組成物は硬化された誘電体層（エポキシ層）の上にスピコートされ、乾燥され、約100nmの厚さの被覆層を提供した。次いで、商業的に入手可能なポジ型フォトリソがARC層の上にスピコートされ、約300nmの厚さの層を形成し、レジスト層は248nmの波長のパターン付けられた放射線で露光され、水性アルカリ性現像液で現像され、レジストレリーフイメージを提供した。次いで、ARC／ハードマスク層はフッ素プラズマでパターン付けされ、その後、下層の誘電体層がフッ素を含まない酸素プラズマでエッチングされた。

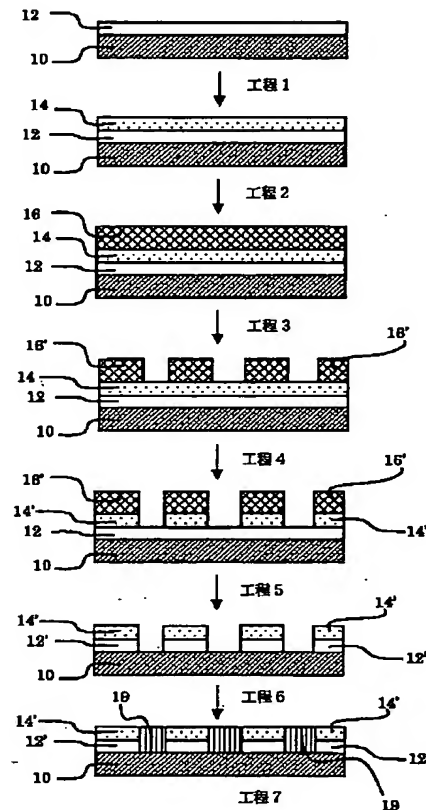
\*【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の方法の好ましい態様を示す図である。

【符号の説明】

- 10 基体
- 12 誘電体層
- 12' 誘電体レリーフイメージ
- 14 有機反射防止ハードマスク組成物の被覆層
- 14' 有機反射防止ハードマスクレリーフイメージ
- 16 フォトリソ被覆層
- 16' レジストレリーフイメージ
- 19 バイアまたはトレース

【図1】



フロントページの続き

(71)出願人 596156668  
 455 Forest Street, Ma  
 rlborough, MA 01752 U.  
 S. A